UEBER DIE

# BESTANDTHEILE DER SCOPOLIAWURZEL

## EIN BEITRAG ZUR KENNTNISS

DER

## MYDRIATISCH WIRKENDEN ALKALOIDE.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

BEHUFS

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

**HERMANN HENSCHKE**

AUS LEBUS (PROV. BRANDENBURG).

---

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1887.

UEBER DIE

# BESTANDTHEILE DER SCOPOLIAWURZEL

## EIN BEITRAG ZUR KENNTNISS

DER

## MYDRIATISCH WIRKENDEN ALKALOIDE.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

BEHUFS

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

**HERMANN HENSCHKE**

AUS LEBUS (PROV. BRANDENBURG).

---

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0058

Unter dem Namen „Japanische Belladonna“ kommt seit einigen Jahren die Wurzel von Scopolia japonica in den Handel.

Diese Pflanze gehört zu den Solaneen (Hyoscyameen) und ist in Japan und China heimisch.

In Folge einiger Notizen, welche über die wirksamen Bestandtheile der Wurzel erschienen sind, wurden in neuester Zeit zwei Körper aus derselben fabrikmässig dargestellt und zu ziemlich hohem Preise in den Handel gebracht.

Von diesen Stoffen wird besonders das als „Scopoleïn“ bezeichnete Alkaloid wegen seiner stark mydriatischen Wirkung hervorgehoben, während über das andere, Rotoïn genannte, Produkt nähere Angaben bisher fast gänzlich fehlen.

Besonders hat eine kurze Abhandlung von Eykmann[1]) die Aufmerksamkeit auf die Scopolia japonica gelenkt. In dieser Publikation giebt derselbe einige interessante Einzelheiten über die Bestandtheile der Wurzel an und schreibt über die Pflanze selbst das Folgende:

„Die Scopolia japonica wächst überall auf Bergen und in Thälern und erreicht eine Höhe von über einem Fuss. Die Blüthen sind gelb oder violett. Die perennirende, im Frühjahr neue Sprossen treibende, bitter und scharf schmeckende Wurzel, wie auch die Samen sind allgemein als giftig erwähnt und werden bei folgenden Krankheiten

[1]) Abhandlungen der Tokio Daigaku. Phytochemische Notizen über japan. Pflanzen. Tokio. 1883.

empfohlen: (Folgt eine Reihe spezificirter Krankheiten mit deutscher und japanischer Bezeichnung).

Eykmann hat seiner Abhandlung eine gut ausgeführte Zeichnung der Pflanze sowie auch der Wurzel und ihres anatomischen Baues beigegeben.

Aus der im August frisch gesammelten Wurzel hat Eykmann nicht nur das stark mydriatisch wirkende Alkaloid Scopoleïn gewonnen, sondern auch noch zwei andere Körper, das Scopolin, ein Glycosid, und dessen Spaltungsprodukt, das Scopoletin.

Das Vorhandensein des sogenannten Rotoïns erkennt dieser Forscher nicht an.

Bevor Eykmann diese Angaben veröffentlichte, erschienen nämlich schon zwei Notizen über die japanische Belladonna.

Martin[1]) machte im Jahre 1878 Angaben über die Bestandtheile der Wurzel, deren Untersuchung er in Japan vorgenommen hatte. Ich will diese Notiz hier wörtlich citiren, da sie im grössten Widerspruch mit den von Eykmann und mir festgestellten Thatsachen steht.

Martin sagt über die Scopolia japonica: „Diese Pflanze aus der Familie der Solaneae steht zwischen Solanum und Atropa, und die Rad. Scopoliae findet bei den japanischen Aerzten ähnlich eine Anwendung wie die Atropa Belladonna in Europa; sie wird auch „Japanische Belladonna" genannt, besitzt jedoch nicht die narkotische Wirkung in dem Maasse wie Atropa Belladonna und enthält kein Atropin, sondern Solanin, wie es von mir in deutlich krystallinischer Form und mit den charakteristischen Solanin-Reactionen dargestellt wurde. Ausgezeichnet ist diese Pflanze noch dadurch, dass sie die Eigenschaft der Fluorescenz in einem Maasse besitzt, wie sie bei keiner anderen Pflanze vorkommen dürfte." —

Nach Martin hat auch noch Langgaard[2]) die Wurzel einer Untersuchung unterzogen. Er will zwei Alkaloide isolirt haben, denen er die Namen Scopoleïn und Rotoïn

---

[1]) Archiv der Pharm. 213 pag. 336.

[2]) Pharm. J. Trans. (3) 11. pag. 10.

giebt. Letztere Bezeichnung ist nun auch für den als Handelsartikel dargestellten Körper angenommen worden.

Es sind im Laufe der Jahre eine Reihe von Pflanzenbasen entdeckt worden, von denen man glaubte, dass sie selbständige chemische Individuen seien, doch stellte sich bald nach eingehenden Untersuchungen heraus, dass diese Annahme hinfällig sei, denn die Basen waren mit anderen schon bekannten identisch.

Besonders das Atropin und das Hyoscyamin, zwei mydriatisch wirkende Alkaloide, haben das Schicksal gehabt, schon öfter als eigenartige Basen unter fremdem Namen entdeckt zu werden.

Bei der Wichtigkeit, welche die Mydriatika sowohl in wissenschaftlicher als auch in praktischer Beziehung haben, sei es mir gestattet, hier einen kurzen Abriss von der Geschichte dieser Alkaloide zu geben.

Nachdem das Atropin zuerst im Jahre 1831 von Mein[1]) aus der Atropa Belladonna isolirt worden war, haben auch Geiger und Hesse,[2]) unabhängig von dieser Entdeckung, einige Jahre später dieses Alkaloid aus derselben Pflanze gewonnen.

Letztere Forscher stellten die Gegenwart des Atropins auch im Stechapfelsamen fest, glaubten jedoch ein diesem eigenthümliches Alkaloid gefunden zu haben und nannten es daher Daturin.

Die Zusammensetzung des Atropins hat später Liebig[3]) studirt und auf Grund seiner Untersuchungen die richtige Formel $C^{17}H^{23}NO^3$ für dasselbe aufgestellt. Weiterhin beschäftigte sich von Planta[4]) mit diesem wichtigen Körper und bestätigte die Angaben Liebigs. Es sind dann später grössere Arbeiten erschienen, welche über das Atropin und seine Spaltungsprodukte Aufschluss geben; die wichtigsten hier-

1) Annal. Chem. Pharm. 6 pag. 67.
2) Annal. Chem. Pharm. 5 pag. 43; 6. pag. 44, 7. pag. 269 u. 272.
3) Geigers Pharmacie, pag. 1163.
4) Annal. Chem. Pharm. 74. pag. 245.

von sind die von Pfeiffer,[1]) Kraut[2]) und Lossen.[3]) Diese Arbeiten fallen in die Jahre 1861—68.

Im letzten Jahrzehnt gebührt besonders E. Schmidt[4]) und A. Ladenburg[5]) das Verdienst, das Vorkommen der mydriatisch wirkenden Alkaloide eingehend studirt und hierdurch viele irrthümliche Literaturangaben beseitigt zu haben. Soubeiran[6]) giebt nämlich an, dass das Atropin nicht identisch, sondern nur isomer mit dem Daturin sei, ebenso stellten Ehrhardt und Pröhl[7]) die Identität dieser beiden Körper in Abrede. Dagegen spricht von Planta[8]) sich für dieselbe aus, was auch später in gewisser Beziehung von E. Schmidt[9]) und A. Ladenburg[10]) bestätigt wird. Diese letztgenannten Forscher bringen Beweise bei, dass das Daturin ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin ist.

Auch das Belladonnin, von Lübekind,[11]) Hübschmann[12]) und Kraut[13]) dargestellt, ergab sich nach den Untersuchungen von Ladenburg und Roth[14]) als eine Mischung von Atropin und Oxyatropin $C^{17}H^{23}NO^4$.

Zu gleicher Zeit wie die letztgenannten Chemiker hat Merling[15]) das Belladonnin eingehenden Untersuchungen unterworfen. Er fand mit Kraut zusammen im Rohbelladonnin Atropin und Belladonnin, welches er für eine eigene Base hält. Auch glaubt er in seinem Untersuchungsmaterial eine neue Base gefunden zu haben, welche er für identisch mit dem Oxyatropin Ladenburgs hält.

---

1) Annal. Chem. Pharm. 128, pag. 273.
2) Annal. Chem. Pharm. 128, pag. 280; 133, pag. 87; 148, pag. 236.
3) Annal. Chem. Pharm. 131, pag. 43; 138, pag. 230.
4) Annal. Chem. Pharm. 208, pag. 196.
5) Annal. Chem. Pharm. 206, pag. 274.
6) Neues Handbuch der Chem. v. Fehling I, pag. 901.
7) Archiv der Pharm. 7, pag. 74.
8) Annal. Chem. Pharm. 74, pag. 252.
9) Annal. Chem. Pharm. 208, pag. 196.
10) Annal. Chem, Pharm. 206, pag. 274.
11) Archiv der Pharm. 18, pag. 175.
12) Schweiz. Zeitschrift f. Pharm. 1858.
13) Berichte d. deutsch. Chem. Ges. III, pag. 165.
14) Berichte d. deutsch. Chem. Ges. 17, pag. 153.
15) Berichte d. deutsch. Chem. Ges. 17, pag. 381.

Im Jahre 1833 hatten Geiger und Hesse bereits ein anderes Alkaloid entdeckt, das Hyoscyamin, welches sie aus dem Bilsenkraut isolirten.

Eine genaue Untersuchung führten jedoch erst Höhn und Reichardt[1]) aus.

Wie bereits oben erwähnt, haben später E. Schmidt und A. Ladenburg das Hyoscyamin als einen Bestandtheil des Daturins erkannt. Letzterer bewies auch das Vorkommen des Hyoscyamins in der Atropa Belladonna und Duboisia myoporoides, einer australischen Pflanze, in welcher von Müller und Rummel[2]) ein derselben eigenthümliches Alkaloid, das Duboisin, gefunden zu haben glaubten.

Zu diesen interessanten Entdeckungen gesellte sich sodann die des Hyoscins, einer Base, welche Ladenburg[3]) aus den Mutterlaugen gewann, die bei der Darstellung des Hyoscyamins restiren.

Schon vorher wurde von Buchheim[4]) das Vorkommen eines zweiten Alkaloids in dem Hyoscyamus niger angegeben, jedoch spezielle Untersuchungen des von ihm Sikeranin genannten Körpers nicht ausgeführt. Ladenburg hingegen charakterisirte das Hyoscin genau, stellte die Spaltungsprodukte desselben dar und fand hierdurch, dass die Base ebenso wie das Hyoscyamin dem Atropin isomer sei, ihm also ebenfalls die Formel $C^{17}H^{23}NO^3$ zukomme.

So war also durch die eingehenden Arbeiten der oben angegebenen Autoren die Zahl der in den Solaneen vorkommenden Mydriatika auf die drei isomeren Basen: Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin zusammengeschmolzen.

Fasst man daher nach den angegebenen Forschungen das Vorkommen dieser drei Alkaloide kurz zusammen, so sind dieselben bis jetzt in folgenden Pflanzen aufgefunden worden:

Atropin. In allen Theilen der Atropa Belladonna, Atropa Bellad. var. lutea, Datura Stramonium, Datura arborea und Hyoscyamus niger.

---

1) Annal. Chem. Pharm. 157, pag. 98.
2) Journ. Chem. soc. 35, pag. 21.
3) Annal. Chem. Pharm. 206, pag. 274.
4) Rep. Pharm. 25, pag. 357.

Hyoscyamin. Im Hyoscyamus niger und H. albus, und zwar in grösserer Menge im Samen, in geringerer Menge im Kraut. Ferner in den Samen von Atropa Belladonna und Datura Stramonium. In den Blättern von Duboisia myoporoides.

Hyoscin. Im Hyoscyamus niger.

---

Eykmann spricht nun auf Grund seiner Studien zuerst die Vermuthung aus, dass das Scopoleïn nahe verwandt, wenn nicht sogar identisch mit dem Atropin oder seinen Isomeren ist.

Er hat jedoch hierfür keine genauen Beweise bringen können, da es ihm nicht gelungen ist, das Untersuchungsmaterial ganz rein und in genügender Menge darzustellen.

Von anderer Seite sind Arbeiten über das Scopoleïn bisher nicht veröffentlicht worden, sodass noch eine genügende Aufklärung über die Beziehungen dieses Alkaloids zu den oben genannten mydriatisch wirkenden Basen der Solaneen fehlte.

Kurz vor Abschluss meiner Arbeit kam mir noch eine französische Abhandlung Eykmanns[1]) zu Gesicht, jedoch auch diese enthielt keine genaueren Angaben über die Alkaloide, als die von mir bereits angegebene deutsche Publikation.

Das Scopoletin war ebenfalls nach Eykmanns Entdeckung nicht wieder hergestellt worden. Ich konnte wenigstens in der Literatur keine Berichte auffinden, welche einen Aufschluss über diesen interessanten Körper geben und seine Verwandtschaft zu anderen klarlegen.

In neuerer Zeit hat nämlich Kunz[2]) aus der Wurzel der Atropa Belladonna einen Körper gewonnen, von welchem er vermuthet, dass er identisch mit dem von Eykmann aufgefundenen Scopoletin sei. Er hat diesen Körper als eine Säure charakterisirt und ihr den Namen Chrysatropasäure gegeben.

---

1) Mémoires et communications. Sur les principes vénéneux de la Scopolia japonica.

2) Archiv d. Pharm. 223, pag. 721.

Bei der Darstellung des Atropins nimmt nämlich die stark alkalisch gemachte Mutterlauge prachtvolle Fluorescenz an, die schon von Geiger[1]), dem Entdecker des Atropins, bemerkt wurde. Richter[2]) hat diesem fluorescirenden Körper den Namen Blauschillerstoff gegeben. Hübschmann[3]) erwähnt ihn bei der Belladonnindarstellung, während Fassbender[4]) ihn ebenfalls bei der Verarbeitung von Belladonnaextrakt und unreifen Tollkirschen gefunden und als Schillerstoff beschrieben hat. Neben Kunz hat gleichzeitig Paschkis[5]) genauere Untersuchungen mit diesem höchst interessanten Körper ausgeführt. Er hat ihn ebenso wie die anderen Forscher aus Theilen der Atropa Belladonna isolirt.

---

Wie man aus obigen Angaben ersieht, war die Kenntniss des Scopoleïns und des Scopoletins bisher noch eine sehr lückenhafte, und es bedurften diese Körper nach mehreren Richtungen hin einer näheren Untersuchung.

Um nun einestheils die Widersprüche der bisher bekannten Daten zu lösen und anderentheils noch weiteres Material für die Kenntniss der mydriatisch wirkenden Alkaloide herbeizuschaffen, trat ich auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. E. Schmidt, diesem Gegenstande näher.

Ich habe nicht allein die Identität des Scopoleïns mit den schon bekannten mydriatisch wirkenden Alkaloiden der Solaneen nachzuweisen gesucht, sondern auch die eventuelle Identität des Scopoletins mit der von Kunz entdeckten Chrysatropasäure einem näheren Studium unterzogen.

Was das Untersuchungsmaterial anbelangt, so will ich vorausschicken, dass ich theils mit käuflichen, theils mit aus der Wurzel selbst dargestellten Körpern gearbeitet habe.

---

1) Geigers Handb. d. Chemie. Herausgegeb. von Liebig 1843, pag. 1210.

2) Rochleders Phytochemie 1854, pag. 147.

3) Archiv d. Pharm. 1858, I., pag. 62.

4) Berichte d. deutsch. Chem. Ges. 9, pag. 1357.

5) Archiv d. Pharm. 223, pag. 541.

Auf gütige Vermittelung des Hrn. Professor Dr. Schmidt hatte Herr E. Merck die Freundlichkeit, mir eine grössere Menge von Scopoleïn und Rotoïn zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Ausserdem habe ich Präparate von Th. Schuchardt bei meinen Arbeiten verwendet. Ferner will ich erwähnen, dass ich Scopoliawurzel aus zwei verschiedenen Handelshäusern zur Darstellung der Körper in Arbeit genommen habe.

Ich schicke dies voraus, weil sich bei der Ausbeute der Alkaloide herausstellte, dass beide Handelssorten die Stoffe in ganz verschiedenen Mengenverhältnissen enthielten.

Es lässt sich dies vielleicht durch die Annahme erklären, dass das Material zu verschiedenen Jahreszeiten gesammelt worden ist, auch die betreffenden Wurzeln vielleicht an verschiedenen Orten und unter verschiedenen Bedingungen gewachsen waren.

Bevor ich auf die selbst ausgeführte Darstellung der Körper näher eingehe, will ich kurz angeben, wie Langgaard und Eykmann das Material zu ihren Untersuchungen gewannen.

Langgaard behauptet zwei Alkaloide erhalten zu haben. Das von ihm Rotoïn genannte Alkaloid gewann er auf folgende Weise.

Er behandelte den alkoholischen Auszug der Wurzel mit Bleiacetat, schüttelte das vom Alkohol und Blei befreite Extrakt dann mit Chloroform aus und entzog diesem das Alkaloid mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Die wässerige Lösung dampfte er ein und erhielt so einen gelben Rückstand, welcher zum Theil krystallinisch war. Langgaard hat diesen Rückstand dann mit Wasser aufgenommen, das Alkaloid mit Ammoniak gefällt, gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch er dasselbe in farblosen Krystallen erhielt.

Das zweite, von Langgaard Scopoleïn genannte Alkaloid stellte derselbe aus dem alkalisch gemachten Extrakt durch Ausschütteln mit Chloroform dar. Er gewann diese

Base nicht im krystallisirten Zustande, sondern nur als amorphe, gelbe und harzige Masse.

Eykmann isolirte, wie schon erwähnt, aus der Scopoliawurzel nur ein Alkaloid, das Scopoleïn, jedoch ferner ein Glycosid, das Scopolin, und dessen Spaltungsprodukt, das Scopoletin. Er hat zur Darstellung dieser Körper folgenden Weg eingeschlagen.

Er extrahirte 10 kg Wurzel, welche im August frisch gesammelt war, einige Male mit 85° Alkohol. Die Auszüge wurden bis auf einen Rückstand von ungefähr vier Liter abdestillirt. Aus diesem Rückstande schied sich ein fettes Oel ab, zu dessen Zerlegung Eykmann die Flüssigkeit mit Bleioxyd versetzte und damit einige Tage unter öfterem Umschütteln stehen liess. Hierauf trennte er das Bleioxyd von der Flüssigkeit, dampfte diese zur vollständigen Verjagung des Alkohols ein und schüttelte das Extrakt wiederholt mit Chloroform aus. Diese Chloroformauszüge wurden dann nach dem Einengen im Dampfbade mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Aus dem Chloroformrückstande hinterblieben nach dem Verdunsten eine beträchtliche Menge Krystalle, welche noch mit braunem Harz verunreinigt waren. Diese Krystalle hat Eykmann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Wasser gereinigt und so das Scopoletin, wohl als Spaltungsprodukt des Glycosides Scopolin, erhalten.

Die schwefelsaure Lösung des Alkaloids wurde von genanntem Forscher mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres destillirte er alsdann ab und löste die rückständige Base nochmals in Schwefelsäure. Er entfärbte hierauf die braungefärbte Flüssigkeit mit Thierkohle, übersättigte sie mit Kaliumcarbonat und entzog ihr das Alkaloid nochmals mit Chloroform.

Aus dieser so erhaltenen Lösung gewann Eykmann nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels das Alkaloid als eine schwach gelbgefärbte Masse, die zum Theil krystallinisch war und am Rande feine weisse Nadeln zeigte. Dieser Körper bildet das von Eykmann zur Ausführung von Elementaranalysen benutzte Material.

Aus dem mit Bleioxyd behandelten und dann mit Chloroform ausgeschüttelten Wurzelextrakt setzte sich nach längerem Stehen eine schwachgefärbte krystallinische Masse ab. Diese trennte Eykmann vom Extrakt und erzielte aus letzterem beim Eindampfen eine weitere Menge von Krystallen. Dieselben, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, stellten sich nach Eykmanns Untersuchungen als ein Glycosid heraus, das von ihm Scopolin genannt wurde.

Ich habe auf die Isolirung dieses Körpers keine Rücksicht genommen, sondern mich nur mit der Untersuchung seines Spaltungsproduktes, des Scopoletins, sowie mit der des Alkaloides, des Scopoleïns, beschäftigt.

### A. Darstellung des Scopoleïns.

Zur Darstellung dieses Alkaloides habe ich einen Weg eingeschlagen, welcher von dem oben angegebenen etwas abweicht, und zwar wurde die Wurzel zweimal nach etwas von einander abweichender Methode von mir verarbeitet.

Zuerst habe ich 10 kg der grobgepulverten Wurzel mit 90% Alkohol mehrere Tage digerirt und durch wiederholtes Ausziehen erschöpft. Von den filtrirten Flüssigkeiten wurde der Alkohol abdestilirt und der Rückstand auf ungefähr ein Liter Extrakt eingedampft. Das syrupdicke Wurzelextrakt war dunkelbraun gefärbt und zeigte stark saure Reaktion.

Nach mehrtägigem Stehen schied sich eine bedeutende Menge körnig krystallinischer Substanz ab. Dieselbe wurde getrennt und von der geringen Menge anhängenden Extraktes durch Abwaschen mit verdünntem Alkohol gereinigt. Auf die nähere Untersuchung dieses krystallinischen, fettartigen Körpers werde ich weiter unten bei Beschreibung der mit dem käuflichen Rotoïn vorgenommenen Arbeiten eingehen. (cf. G.)

Das Wurzelextrakt selbst und die alkoholischen Waschwässer dampfte ich zur vollständigen Verjagung des Weingeists ein. Hierauf versetzte ich das Extrakt mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion. Das Extrakt nahm hierbei starke

Fluorescenz an und zeigte intensiven Geruch nach Trimethylamin. Die Flüssigkeit wurde nun im Scheidetrichter solange mit ungefähr gleicher Menge Chloroform ausgeschüttelt, bis letzteres nichts mehr aufnahm.

Die Chloroformauszüge waren hellbraun gefärbt; sie wurden bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, und die eingeengte Alkaloidlösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser mehrere Male ausgeschüttelt. Aus der gelbgefärbten Flüssigkeit schied sich bei Zusatz von Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion braunes Harz ab, welches durch Filtration entfernt wurde.

Ich habe dann der Flüssigkeit noch soviel Pottaschelösung hinzugefügt, bis sie stark alkalisch war. Hierdurch schied sich das Alkaloid nach kurzer Zeit in fast weissen linsengrossen Warzen ab, die jedoch noch durch bedeutende Mengen von schwefelsaurem Kalium verunreinigt waren. Das auf diese Weise ausgeschiedene, kaliumsulfathaltige Alkaloid wurde durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, und derselben der Rest des Alkaloids durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Das mit Kaliumsulfat verunreinigte Alkaloid wurde auf Thontellern getrocknet und hierauf mit Chloroform ausgezogen.

Die vereinigten Alkaloidlösungen concentrirte ich durch Abdestilliren des Lösungsmittels und erhielt so das Alkaloid in Gestalt eines braunen Syrups. Da derselbe auch nach längerem Stehen keine krystallinischen Ausscheidungen zeigte, so löste ich das erhaltene Rohalkaloid in heissem Aether, welcher es fast ganz aufnahm. Nur geringe Mengen einer braunen harzartigen Masse blieben ungelöst zurück. Ich liess die ätherische Lösung langsam verdunsten, erhielt jedoch auch jetzt nur eine hellbraune dickflüssige Masse, welche nicht krystallisirte.

Für diese unreine Alkaloidmischung will ich vorläufig in meiner Abhandlung den Namen Scopoleïn beibehalten. (cf. C.)

Diese Darstellungsweise habe ich bei einer weiteren Verarbeitung von 5 kg Wurzel etwas modificirt.

Zur Entfernung des Fettes, welches das Material in ziemlich grosser Menge enthält, schüttelte ich das alkohol-

freie Extrakt sofort mehrere Male mit Aether aus; dieser nahm das Fett neben unbedeutenden Mengen von Scopoleïn und Scopoletin auf. Hierauf behandelte ich das Extrakt in der von Eykmann angegebenen Weise mit Bleioxyd[1]), trennte dasselbe nach mehrtägigem Stehen von dem Extrakt und schüttelte dieses, nachdem ich es durch Zusatz von Natronlauge nur ganz schwach alkalisch gemacht hatte, oftmals mit dem gleichen Volumen Chloroform aus. Diesen Lösungen entzog ich das Alkaloid auf die bereits oben angegebene Weise.

Beide Darstellungsweisen gaben eine befriedigende Ausbeute an Alkaloid.

### B. Darstellung des Scopoletins.

Wie schon erwähnt, ist das Scopoletin ein Spaltungsprodukt des Glycosids Scopolin.

Die Darstellung des Scopoletins wurde auf folgende Weise ausgeführt.

Der Chloroformauszug, dem durch schwefelsäurehaltiges Wasser das Alkaloid entzogen worden war, wurde vollständig verdunstet. Es hinterblieb eine braune syrupöse Masse, welche nach wochenlangem Stehen zum Theil krystallinische Ausscheidungen zeigte. Sie wurde mit heissem Aether mehrere Male ausgezogen, und die Aetherauszüge, welche die Krystalle gelöst hatten, der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Hierbei hinterblieb eine braune, zum Theil krystallinische Masse, welche durch Waschen mit kleinen Mengen kalten Aethers von der sich darin lösenden braunen und dickflüssigen Substanz getrennt wurde. Aus absolutem Alkohol einige Male umkrystallisirt, resultirte nun in geringer Menge ein Körper, welcher aus schwach gelbgefärbten prismatischen Krystallen bestand. Sie zeigten den Schmelzpunkt 198° und erwiesen sich identisch mit dem von Eykmann aufgefundenen Scopoletin.

---

1) Das Bleioxyd fällte ich aus warmer Bleiacetatlösung mit Natronlauge, wusch es durch mehrmalige Decanthation aus und verwendete es in diesem Zustande.

Jedoch war die Ausbeute der auf diese Weise ausgeführten Darstellung nur eine verschwindend kleine und bestand nur aus wenigen gutausgebildeten Krystallen.

Eykmann giebt hingegen an, auf diesem Wege einen ziemlich bedeutenden Ertrag erhalten zu haben.

Ich nahm nun an, dass sich das Glycosid noch in grösserer Menge im unzersetzten Zustande in dem Wurzelextrakt befinde und sich die Spaltung durch genügenden Zusatz von Schwefelsäure bewerkstelligen lasse. In der That gab auch das stark angesäuerte Extrakt eine neue Menge Scopoletin ab, als ich es mit gleichem Volumen Chloroform ausschüttelte. Jedoch auch hier war die gewonnene Menge des Körpers nur unbedeutend.

Ich habe daher das Extrakt nochmals in Arbeit genommen und einen Weg eingeschlagen, welcher endlich zu verhältnissmässig gutem Resultat führte.

Dem Wurzelextrakt wurde eine neue Menge von verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt und es dann sechs Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf freiem Feuer gekocht.

Die Flüssigkeit schäumte stark und zeigte hierbei eigenthümlichen süsslich narkotischen Geruch.

Nach dem Erkalten wurde sie nun solange mit gleicher Menge Aether ausgeschüttelt, bis letzterer ganz farblos war und nichts mehr aufnahm.

Die gelbgefärbten Aetherauszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren eine beträchtliche Menge unreinen Scopoletins. Dasselbe war zum Theil körnig krystallinisch und nur durch unbedeutende Menge von braunem Farbstoff und Harz verunreinigt. Dieses so erhaltene Scopoletin wusch ich einige Male mit kleinen Quantitäten von verdünntem Alkohol (ungefähr 40%) und krystallisirte es dann aus siedendem absoluten Alkohol um.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt ich den Körper in schönen gutausgebildeten Krystallen, aus Prismen bestehend, welche zu fächerartigen Büscheln vereinigt waren. Die Krystalle waren schwach gelbgefärbt und zeigten bei durchfallendem Licht Perlmutterglanz.

Die letzten dunkelbraungefärbten Mutterlaugen befreite ich vom Alkohol und entzog dem Rückstand das Scopoletin durch oftmaliges Ausziehen mit siedendem Wasser, von welchem der Körper aufgenommen wurde. Ich fand jedoch, dass in die wässerige Lösung stets ein brauner Farbstoff überging, welchen ich schliesslich dadurch beseitigte, dass ich die Mutterlauge mit Bleiacetatlösung versetzte. Der dunkelbraungefärbte Niederschlag enthielt nur wenig Scopoletin. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nun mit Ammoniak versetzt und so ein bedeutender schwach gelbgefärbter Niederschlag erhalten. Letzteren zerlegte ich mit Schwefelwasserstoff, filtrirte die Flüssigkeit siedend heiss von dem ausgefällten Schwefelblei ab und dampfte sie dann zur Trockne ein. Dem Rückstande wurde das Scopoletin durch absoluten Alkohol entzogen.

Eine grössere Menge von Scopolin, welches von Eykmann als das Glycosid des Scopoletins charakterisirt wird, habe ich nicht gewinnen können. Kunz giebt ebenfalls an, dass er bei der Darstellung der Chrysatropasäure aus dem Belladonnaextrakt kein Glycosid erhalten habe.

Eykmann will es krystallinisch aus dem mit Bleioxyd behandelten Wurzelextrakt erhalten haben. Ich erhielt als krystallinische Ausscheidung, wie schon erwähnt, nur den fettartigen Körper, dessen Eigenschaften ich später angeben will.

### C. Trennung der Alkaloide.

Bereits Mein hat auf das für das Atropin charakteristische Goldsalz aufmerksam gemacht. Später haben besonders E. Schmidt und A. Ladenburg die Goldsalze der Mydriatika studirt und darauf hingewiesen, dass die Isolirung der einzelnen Alkaloide durch die partielle Fällung ihrer Golddoppelsalze verhältnissmässig leicht gelinge. Ich hielt es daher für angebracht, etwa vorhandene Alkaloide auf diesem Wege zu trennen.

Zu diesem Zweck behandelte ich die syrupartige Alkaloidmischung mit überschüssiger verdünnter Salzsäure. Es lösten sich die von mir dargestellten unreinen Basen fast vollständig auf, während ein geringer harzartiger Rückstand

hinterblieb. Das käufliche Material hinterliess jedoch bei dieser Behandlung eine verhältnissmässig beträchtliche Menge von unlöslichem Harz.

Diese salzsauren Alkaloidlösungen wurden nun partiell mit Goldchlorid gefällt.

Bei diesen Fällungen habe ich bemerkt, dass besonders die Handelswaare nicht unbedeutende Mengen von Scopoletin enthielt und dieser Körper theilweise in die salzsaure Lösung übergegangen war, die hierdurch schwache Fluorescenz zeigte; auch äusserte sich das Vorhandensein des Scopoletins dadurch in störender Weise, dass es stark reducirend auf die Goldlösungen einwirkte, sodass sich bei den ersten Fällungen stets grössere Mengen von metallischem Gold ausschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde jedoch diese Einwirkung nicht mehr bemerkt.

Die zuerst gefällten Golddoppelsalze waren dunkelbraun gefärbte, sie ballten sich harzartig zusammen und lösten sich nur theilweise und sehr schwer in heissem salzsäurehaltigen Wasser. Erst bei der dritten Fällung erhielt ich rein goldgelbe und flockige Ausscheidungen. Diese verschiedenen Goldsalze wurden gesammelt und an der Luft getrocknet. Sie zeigten im unreinen Zustande äusserst verschiedene Schmelzpunkte, die zwischen 130—200° variirten.

Diese Golddoppelsalze habe ich dann in der Weise gereinigt, dass ich die ungefähr gleichen Schmelzpunkt besitzenden Salze aus heissem salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisirte, wobei ich wieder genau auf ihr Verhalten gegen das Lösungsmittel achtete und die leichtlöslichen von den schwerlöslichen durch partielle Lösung trennte.

So gelang es mir, aus dem mir zu Gebote stehenden Material drei reine Goldsalze mit verschiedenem und constanten Schmelzpunkt zu isoliren. Diese drei Goldsalze waren auch durch ihre Krystallform und ihr Verhalten wesentlich von einander verschieden.

Aus den ersten harzigen Fällungen erhielt ich eine geringe Menge eines hochgelbgefärbten Goldsalzes, welches nach oftmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem

Wasser bei 198—200° schmolz und sich so als Hyoscingold erwies.

Es ist mir leider nur einmal gelungen, eine kleine Quantität dieses Goldsalzes zu isoliren. Es geschah dies bei der Trennung des Alkaloidgemisches, das als Ausbeute aus der von Th. Schuchardt bezogenen Wurzel gewonnen wurde.

Die zweite und dritte Fällung bestand meist aus einem pulverförmig ausgefallenen Goldsalz, welches verhältnissmässig leicht in heissem Wasser löslich war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schied es sich aus dem Lösungsmittel in gut ausgebildeten, goldgelben, glänzenden Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 159—160° besassen. Es erwies sich so als Hyoscyamingoldchlorid.

Aus anderen Fällungen und durch vorsichtiges Eindampfen der Mutterlaugen resultirte schliesslich ein Goldsalz, welches flockig ausfallend sich meist harzig zusammenballte und unter heissem Wasser ölig floss. Ich krystallisirte es ebenfalls aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser um und erhielt es in kleinen goldgelben Warzen. Sie besassen den Schmelzpunkt 136—138° und waren also als das Golddoppelsalz des Atropins anzusprechen.

Bemerkenswerth ist, dass ich diese Goldsalze aus dem verschiedenen Material, welches ich zu ihrer Darstellung verarbeitete, in ganz wechselnden Mengenverhältnissen erhielt.

So habe ich aus dem von mir selbst dargestellten Rohalkaloid, welches ich durch Extraktion der von Th. Schuchardt bezogenen Wurzel gewann, ungefähr gleiche Theile Atropin- und Hyoscyamingoldchlorid erhalten, während ich, wie bereits angegeben, nur eine kleine Menge Hyoscingold erhielt.

Dagegen lieferte die von E. Merck bezogene Wurzel fast nur Hyoscyamingold neben geringer Menge von Atropingold. Aus dieser Wurzel habe ich gar kein Hyoscingold isoliren können.

Das von Th. Schuchardt bezogene Rohalkaloid bestand aus einer syrupartigen, dunkelbraungefärbten Substanz, die in Glasröhren eingeschmolzen war. Ich gewann aus diesem

unreinen Produkt ungefähr zu gleichen Theilen Atropin- und Hyoscyamingoldsalz, dagegen auch kein Hyoscingold.

Schliesslich habe ich noch eine Menge von 13,0 gr. Scopoleïn verarbeitet, welches mir Herr E. Merck freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Dasselbe war ebenfalls ein dunkelbraungefärbtes Material von Extraktconsistenz ohne jede krystallinische Ausscheidung. Es erwies sich dies durch die Trennung mittelst der Goldsalze ebenfalls als ein Gemenge von unreinem Atropin und Hyoscyamin. Auch dieses Objekt brachte mir keine Ausbeute an Hyoscingold.

Dieses verschiedene Resultat in der Ausbeute der drei Pflanzenbasen ist immerhin recht bemerkenswerth und weist darauf hin, dass die Alkaloide nicht immer in gleichem Mengenverhältniss in der Wurzel der Scopolia japonica enthalten sind. Es liegt, wie schon bemerkt, die Vermuthung nahe, dass auch hier, wie schon bei anderen Pflanzen nachgewiesen ist, der Standort sowohl, als auch die Jahreszeit, in welcher das Material gesammelt ist, einen bedeutenden Einfluss auf den Alkaloidgehalt und seine Ausbeute hat.

So fand auch E. Schmidt[1]) vor einigen Jahren wechselnde Mengen von Atropin und Hyoscyamin in der Datura Stramonium, während A. Ladenburg[2]) angiebt, fast nur Hyoscyamin neben wenig Atropin in dieser Pflanze gefunden zu haben.

Die Golddoppelsalze der drei mydriatisch wirkenden Alkaloide haben folgende charakteristische Merkmale:

### a. Atropingoldchlorid.

Dieses Goldsalz scheidet sich beim Fällen aus der salzsauren Lösung des Alkaloids mittelst Goldchlorid in goldgelben Flocken ab, ballt sich jedoch meist zu braunen harzartigen Massen zusammen, welche unter heissem Wasser klar und ölig fliessen und ziemlich schwer löslich sind.

Aus salzsäurehaltigem Wasser lässt sich das Atropingold umkrystallisiren und bildet dann 1—7 mm. grosse, sternförmige Warzen. Sie schmelzen bei 136—138°. Die

1) Annal. Chem. Pharm. 208, pag. 203.
2) Annal. Chem. Pharm. 206, pag. 291.

gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet erst nach längerem Stehen die warzenförmigen Agglomerate aus.

Ich habe von diesem Goldsalz eine Elementaranalyse ausgeführt und zu diesem Zweck den Körper bei 100° getrocknet. Er zeigte keine Gewichtsabnahme.

Die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrom über Bleichromat mit vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt.

Die Analysen ergaben folgende Daten:

I. 0,1472 Substanz lieferte:

0,1770 = $CO^2$
0,0536 = $H^2O$
0,0462 = Au

II. 0,1694 Substanz, im Tiegel bis zum constanten Gewicht geglüht, gaben: 0,0524 Au.

| Gefunden: | | Berechnet für |
|---|---|---|
| I. | II. | $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl, $AuCl^3$ |
| C. = 32,78 % | — | = 32,48 % |
| H. = 4,04 % | — | = 3,82 % |
| Au = 31,38 % | = 30,93 % | = 31,23 % |

b. Hyoscyamingoldchlorid.

Wohlausgebildete, goldgelbe Blättchen, welche sehr leicht und voluminös sind. Sie haben starken Glanz und schmelzen bei 159—160°. In salzsäurehaltigem Wasser ist dieses Goldsalz verhältnissmässig leicht löslich und scheidet sich aus heissen concentrirten Lösungen schnell aus, ohne dass vorher eine bedeutende Trübung der Flüssigkeit eintritt.

Bei 100° getrocknet findet keine Gewichtsabnahme statt.

Die Analysen des über Bleichromat mit vorgelegter reducirter Kupferspirale im Sauerstoffstrom verbrannten Goldsalzes ergaben folgendes Resultat:

I. 0,1132 Substanz lieferten:

0,1342 = $CO^2$
0,0374 = $H^2O$
0,0352 = Au

II. 0,2076 Substanz gaben:

0,2511 = $CO^2$
0,0851 = $H^2O$
0,0648 = Au

| | Gefunden: | | Berechnet für |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl, $AuCl^3$ |
| C = | 32,33 % | 32,54 % | = 32,48 % |
| H = | 3,67 % | 4,55 % | = 3,82 % |
| Au = | 31,09 % | 31,22 % | = 31,23 % |

### c. Hyoscingoldchlorid.

Dieses Goldsalz wurde von A. Ladenburg in gelben, wenig glänzenden Prismen isolirt. Die Krystalle sind in heissem, salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich. Sie schmelzen nach Ladenburg bei 196—198° und zeigen dabei starkes Aufschäumen.

Da die Ausbeute dieses Hyoscingoldes, wie ich bereits angab, nur eine ganz geringe war, so habe ich dasselbe nicht in den gutausgebildeten Krystallen erhalten können, wie sie genannter Forscher gewonnen und beschrieben hat.

Obgleich ich das Goldsalz zehn Mal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirte, erhielt ich dennoch nur schlechtausgebildete Krystalle, deren Form nicht genau zu erkennen war. Doch hatte das Goldsalz constant den Schmelzpunkt 198—199° und zeigte bei dieser Temperatur das von Ladenburg als charakteristisches Merkmal angegebene Aufschäumen.

Nach diesem Verhalten sowohl als auch nach den gefundenen Daten der Analyse ist das isolirte Goldsalz wohl mit Sicherheit als Hyoscingoldchlorid anzusprechen.

Die Elementaranalyse, in gleicher Weise wie bei den anderen Goldsalzen ausgeführt, lieferte Folgendes:

0,1698 Substanz gaben:

0,2019 = $CO^2$
0,0538 = $H^2O$
0,0531 = Au

| Gefunden: | Berechnet für $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl, $AuCl^3$ |
|---|---|
| C = 32,42 % | = 32,48 % |
| H = 3,52 % | = 3,82 % |
| Au = 31,27 % | = 31,23 % |

### D. Mutterlaugen der Goldsalze.

Aus den Mutterlaugen der auf beschriebene Weise erhaltenen Golddoppelsalze schieden sich auch nach längerem Stehen nur noch unbedeutende Mengen von reinen Goldsalzen aus.

Ich dampfte daher diese salzsauren Goldlösungen auf ein kleines Volumen ein und fand nun, dass dieselben nicht unbedeutende Quantitäten eines leicht löslichen Goldsalzes enthielten. Dasselbe schied sich aus den concentrirten Lösungen in dunkelgoldgelben Krystallen aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren gutausgebildete, federbartartige Gestalt hatten. Sie waren leicht löslich und schmolzen bei 210—211° unter Aufschäumen. Beim langsamen Verdunsten der Lösungen über Schwefelsäure schied sich das Goldsalz stets wieder in derselben Form aus.

Dieses Goldsalz erwies sich nach den angestellten Elementaranalysen als Tropingoldchlorid.

E. Schmidt[1]) giebt an, dass dieses Golddoppelsalz grosse, tafelförmige Krystalle bilde, welche bei längerem Aufbewahren undurchsichtig werden. Ich habe nirgends an anderer Stelle eine Beschreibung der von mir beobachteten Krystallform finden können.

Die Verbrennungen des Tropingoldchlorids wurden im Sauerstoffstrom über Bleichromat mit vorgelegter reducirter Spirale ausgeführt.

Bei 100° getrocknet zeigte der Körper keinen Gewichtsverlust. Ich erhielt folgende Daten:

I. 0,1664 Substanz lieferten:
0,1230 = $CO^2$; 0,0562 = $H^2O$; 0,0672 = Au.

II. 0,2734 Substanz lieferten:
0,2008 = $CO^2$; 0,0856 = $H^2O$; 0,112 = Au.

---

1) Annal. Chem. Pharm. 208, pag. 215.

III. 0,2702 Substanz lieferten:
0,1950 = $CO^2$; 0,0794 = $H^2O$; 0,1102 = Au.
IV. 0,6009 Substanz hinterliessen, im Tiegel bis zum constanten Gewicht geglüht = 0,2455 Au.

---

| | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. |
| C | = 20,15% | = 20,03% | = 19,68% | — |
| H | = 3,75% | = 3,47% | = 3,26% | |
| Au | = 40,38% | = 40,96% | = 40,78% | = 40,75%. |

Berechnet für: $C^8H^{15}NO$, $HCl + AuCl^3$
C = 19,97%
H = 3,33%
Au = 40,92%.

---

Einen Theil des gewonnenen Tropingoldchlorids habe ich in die freie Base übergeführt.

Zu diesem Zweck wurde das Goldsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die vom ausgeschiedenen Schwefelgold abfiltrirte, farblose Flüssigkeit zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs zur Trockne eingedampft. Den Rückstand befeuchtete ich mit starker Kalilauge und entzog ihm das Tropin durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether. Nach dem Abdestilliren hinterblieb die Base als hellgelb gefärbter Syrup, welcher nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt dieses unreinen und sehr hygroskopischen Tropins lag bei 56°. Zur vollständigen Reinigung der Base habe ich sie der Destillation unterworfen. Sie ging als farbloses Oel über, welches über Schwefelsäure schon nach zwölf Stunden in farblosen Krystallen erstarrte. Dieselben schmolzen bei 60°.

Von einer Analyse der freien Base habe ich Abstand genommen, dagegen dieselbe in das Platindoppelsalz übergeführt und dasselbe in den gutausgebildeten, charakteristischen Krystallen erhalten.

Ich löste das Tropin in verdünnter Salzsäure und versetzte diese Lösung mit genügender Menge von Platin-

chlorid. Nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure krystallisirte das Platindoppelsalz in orangerothen Krystallen. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Alkohol gewaschen und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt.

Das Tropinplatinchlorid resultirte so in grossen orangerothen Krystallen, welche bei 198—200° schmolzen.

Von diesem erhaltenen Platindoppelsalz habe ich folgende Platinbestimmungen ausgeführt.

Beim Trocknen zeigte sich der Körper krystallwasserfrei.

I. 0,1478 Substanz hinterliessen, im Tiegel geglüht: 0,0418 = Pt.

II. 0,4858 hinterliessen, im Tiegel geglüht: 0,1361 = Pt.

| Gefunden: | | Berechnet für: |
|---|---|---|
| I. | II. | $(C^8H^{15}NO, HCl)^2PtCl^4$ |
| Pt = 28,28% | = 28,01% | = 28,12%. |

---

Die letzten Mutterlaugen des Tropingoldchlorids zerlegte ich mit Schwefelwasserstoff, dampfte das farblose Filtrat auf ein kleines Volumen ein und schüttelte es mehrere Male mit einer grösseren Menge Aether aus. Die Auszüge hinterliessen beim Abdestilliren einen weissen krystallinischen Rückstand. Auch bei der Krystallisation des Tropingoldchlorids hatte sich dieser Körper theilweise in seidenglänzenden Nadeln ausgeschieden. Er zeigte annähernd den Schmelzpunkt der Atropasäure.

Da ich diese Säure in schönen reinen Krystallen bei der Spaltung des Hyoscyamins erhielt und die so gewonnene Atropasäure analysirte, so nahm ich von einer Analyse der aus den Mutterlaugen erhaltenen Säure Abstand und führte sie in ihr Kalksalz über.

Zur Darstellung der Calciumverbindung wurde die wässerige Lösung der Atropasäure mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Das überschüssige Calciumhydroxyd wurde durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit aufgekocht und durch Filtration von dem ausgeschiedenen kohlensauren Kalk getrennt. Die Lösung des atropasauren Kalkes wurde über Schwefelsäure

der langsamen Verdunstung überlassen. Nach längerem Stehen krystallisirte die Verbindung in grossen gutausgebildeten Krystallen.

Kraut[1]) hat zuerst das atropasaure Calcium dargestellt und beschrieben.

Es krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen in grossen, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen. Dieselben sind in 42—45 Theilen Wassers löslich.

Kraut fand, dass dieses Kalksalz mit verschiedenem Krystallwassergehalt krystallisire; er hat Salze mit $1^1/_2$, 2 und 3 Molekülen Krystallwasser analysirt.

Von dem gewonnenen Calciumsalz habe ich eine Wasser- und eine Kalkbestimmung ausgeführt.

0,4648 lufttrockne Substanz verloren nach siebentägigem Stehen über Schwefelsäure: 0,0448 $H^2O$.

Es entspricht dies einem Gehalt an 9,63 % Krystallwasser.

| Gefunden | Berechnet für |
|---|---|
| 9,63 % $H^2O$ | $(C^9H^7O^2)_2Ca + 2H^2O$ |
| | 9,73 % $H^2O$. |

Zehn Stunden bei 100—110° getrocknet verlor die Substanz noch: 0,0029 $H^2O$, also im Ganzen: 0,0477 $H^2O$ was einem Gewichtsverlust von 10,26 % $H^2O$ entspricht. Beim Trocknen der Substanz bei 100—110° tritt jedoch ein intensiver Geruch nach Atropasäure auf, sodass sich der Körper also bei dieser Temperatur zersetzt und der gefundene Gewichtsverlust nicht allein vom Wasser herrührt.

Kraut machte bereits auf diesen Umstand aufmerksam.

Die Kalkbestimmung ergab Folgendes:

0,4171 wasserfreie Substanz lieferten: 0,0698 CaO.

| Gefunden | Berechnet für |
|---|---|
| | $(C^9H^7O^2)^2Ca$ |
| 16,73 % CaO | 16,76 % CaO. |

Nach diesen gefundenen Daten ist also ohne Zweifel anzunehmen, dass hier ein Calciumsalz der Atropasäure vorlag, welches mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisirt war.

---

1) Annal Chem. Pharm. 133, pag. 194.

Es ist wohl nicht wahrscheinlich, dass das Pflanzenextrakt ursprünglich solche verhältnissmässig grosse Menge von Tropin enthielt, wie ich es aus den Goldsalzmutterlaugen gewann, vielmehr glaube ich, dass sich dasselbe durch die Einwirkung der durch das Eindampfen concentrirten Salzsäure auf die anwesenden Alkaloide gebildet hat. Hierfür spricht auch das Vorhandensein der von mir aus den Goldlaugen isolirten Atropasäure. Indess ist es auch möglich, dass bereits das zum Wurzelextrakt hinzugefügte Kaliumcarbonat spaltend auf einen Theil der Alkaloide eingewirkt hat, da schon früher E. Schmidt eine solche Spaltung bemerkt und darüber berichtet hat.[1]) Er fand ebenfalls grössere Mengen von Tropin neben einem Gemisch von Tropasäure und Atropasäure auf, als er die Mutterlaugen von Roh-Daturin und Atropin einer Untersuchung unterwarf.

## E. Darstellung der reinen Alkaloide.

### a. Atropin.

Zur Darstellung des reinen krystallisirten Alkaloids verwendete ich das durch mehrmaliges Umkrystallisiren in Warzenform erhaltene Atropingoldchlorid.

Dasselbe wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das abgeschiedene Schwefelgold von der farblosen Flüssigkeit durch Filtration getrennt. Die salzsaure Lösung dampfte ich vorsichtig bei mässiger Wärme auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, filtrirte sie nochmals und machte sie durch Zusatz von concentrirter Pottaschelösung stark alkalisch. Das Alkaloid schied sich aus der milchigen Flüssigkeit nach längerem Stehen krystallinisch ab. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, an der Luft getrocknet und hierauf in absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde filtrirt und dann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Aus dieser Flüssigkeit schied sich das Alkaloid nach längerem Stehen in farblosen Krystallen ab.

---

1) Annal. Chem. Pharm. 208, pag. 222.

Die wässerige pottaschehaltige Mutterlauge schüttelte ich solange mit gleichem Volumen Aether aus, bis derselbe nichts mehr aufnahm. Diese ätherischen Lösungen hinterliessen beim Abdestilliren die Base als hellgelben, dickflüssigen Rückstand, welcher nur zum Theil krystallinisch erstarrte.

Das durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhaltene Atropin bildete farblose, glänzende, spiessige Krystalle, die den Schmelzpunkt 115° besassen.

Sowohl die Analyse als auch die unten angegebenen vergleichenden Reaktionen stellten fest, dass das gewonnene Alkaloid mit dem aus der Atropa Belladonna dargestellten Atropin identisch war.

Zur Elementaranalyse wurde das Alkaloid bei 80° getrocknet.

0,2666 Atropin gaben bei der Verbrennung über Kupferoxyd mit vorgelegter reducirter Spirale:

0,6888 = $CO^2$.

0,1690 = $H^2O$.

| Gefunden: | | Berechnet für: $C^{17}H^{23}NO^3$ |
|---|---|---|
| C = 70,46% | = | 70,58% |
| H = 7,55% | = | 7,96%. |

---

## Vergleichende Reactionen.

| Atropin aus Scopolia japonica. | Atropin aus Atropa Belladonna. |
|---|---|
| *Reaction nach Vitali.* | *Reaction nach Vitali.* |
| Mit rauchender Salpetersäure eingedampft, hinterlässt die Base einen farblosen Rückstand. Fügt man diesem nach dem Erkalten alkoholische Kalilauge hinzu, so nimmt er schön violette Farbe an, die jedoch bald in hellbraun übergeht. | Ebenso. |

*Reaction nach Otto.*

Eine kleine Menge, im Reagenzglase erhitzt, stösst weisse Dämpfe aus und zeigt eigenthümlichen Orchideengeruch. Fügt man hierauf concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt, so bräunt sich die Masse und schäumt bei Wasserzusatz auf, wobei ein angenehmer süsser Geruch nach Schlehenblüthen bemerkbar wird. Fügt man schliesslich ein Körnchen von Kaliumdichromat hinzu, so tritt ziemlich intensiver Geruch nach bitteren Mandeln auf.

*Reaction nach Otto.*

Ebenso.

*Reaction nach Flückiger.*

Bringt man auf ein mit absolutem Alkohol befeuchtetes Phenolphtaleïnpapier ein Körnchen des Alkaloids, trocknet das so behandelte Papier und befeuchtet es dann mit Wasser, so färbt es sich prachtvoll violett.

*Reaction nach Flückiger.*

Ebenso.

*Reaction nach Gerrard.*

Eine kleine Menge des Alkaloids wird in einigen Tropfen warmen Wassers gelöst, hierauf ungefähr 2 ccm einer 5% Sublimatlösung (in 50% Alkohol) hinzugefügt und im Wasserbade erwärmt. Es erfolgt nach einigen Minuten eine starke Ausscheidung von rothem Quecksilberoxyd.

*Reaction nach Gerrard.*

Ebenso.

### b. Hyoscyamin.

Die Reindarstellung dieses Alkaloids aus dem gewonnenen Hyoscyamingoldchlorid geschah genau in derselben Weise, wie ich sie oben für das Atropin angegeben habe.

Das Hyoscyamin krystallisirt schwieriger als das Atropin; bei geringster Verunreigung bleibt es eine zähe, amorphe Masse, welche tabaksähnlichen Geruch besitzt.

Die Krystalle bestehen aus farblosen, seidenglänzenden Nadeln, die luftbeständig sind. Das gewonnene Alkaloid schmolz bei 106—107°, wie es für Hyoscyamin angegeben wird.

Ich habe mit dem isolirten Alkaloid die bereits oben beschriebenen Reactionen von Vitali, Otto und Flückiger ausgeführt. Dieselben brachten ebenfalls den Beweis für die Identität des gewonnenen Alkaloids mit dem Hyoscyamin.

Zur Elementaranalyse wurde die Base bei 80° getrocknet.

Die Verbrennung geschah in derselben Weise wie beim Atropin und ergab folgende Daten:

0,1744 Substanz lieferten:

0,4486 = $CO^2$

0,1254 = $H^2O$.

| Gefunden: | | Berechnet für $C^{17}H^{23}NO^3$ |
|---|---|---|
| C = 70,53% | = | 70,58% |
| H = 7,98% | = | 7,96%. |

### c. Hyoscin.

Auf die Darstellung der reinen Base habe ich leider verzichten müssen, da es mir an genügendem Material mangelte. Nur eine kleine Menge des bei 198° schmelzenden Goldsalzes habe ich mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus der Lösung das salzsaure Salz gewonnen.

Herr Dr. Limbourg hatte die Freundlichkeit, den gewonnenen Körper auf seine mydriatische Wirkung zu prüfen. In das Auge einer Katze geträufelt, bewirkte das salzsaure Alkaloid nach einigen Stunden eine Erweiterung der Pupille.

Hiernach ist es wohl ohne Zweifel, dass die Scopoliawurzel auch das dritte der bekannten Mydriatika, das Hyoscin, enthält.

## F. Spaltungsproducte.

Obgleich sowohl die von mir ausgeführten Analysen der reinen Alkaloide wie auch ihrer charakteristischen Golddoppelsalze schon in ausreichender Weise klargelegt haben, dass die in der Scopolia japonica enthaltenen Alkaloide vollständig identisch mit den bisher bekannten mydriatisch wirkenden Pflanzenbasen sind, so schien es mir doch wünschenswerth, hierfür noch einen weiteren Beweis zu bringen.

Ich habe daher die Spaltung der Alkaloide mit Barythydrat ausgeführt, weil die hierdurch erhaltenen Körper, das Tropin ($C^8H^{15}NO$) und die Atropasäure ($C^9H^8O^2$), bereits von anderer Seite genau studirt und charakterisirt worden sind.

Nachdem Kraut[1]) zuerst auf die Spaltungsprodukte des Atropins bei Einwirkung von Barythydrat aufmerksam gemacht hat, sind im Laufe der Zeit mehrere ausführliche Arbeiten über diese Körper veröffentlicht worden. Ladenburg[2]) bewies später die Identität der durch Spaltung des Atropins erhaltenen Körper mit denen, welche das Hyoscyamin bei derselben Behandlung giebt.

Ich habe daher nur reines Hyoscyamin zur Spaltung verwendet, da mir dasselbe in genügender Ausbeute zur Verfügung stand.

Die Zerlegung wurde in der Weise ausgeführt, dass die schwach salzsaure Lösung des Alkaloids mit Barythydrat im starken Ueberschuss versetzt und zwölf Stunden unter Erneuerung des verdampfenden Wassers gekocht wurde. Hierauf dampfte ich die Mischung zur Trockne ein und schüttelte den Rückstand viermal mit einer grösseren Menge Aether aus. Derselbe nahm das Tropin vollständig auf.

Die Aetherauszüge wurden abdestillirt und hinterliessen die Base als syrupdicken, fast farblosen Rückstand, welcher nach längerem Stehen über Schwefelsäure vollständig krystallinisch erstarrte.

---

1) Annal. Chem. Pharm. 128, pag. 282 und 133, pag. 93.
2) Annal. Chem. Pharm. 206, pag. 292.

Eine Analyse der sehr hygroskopischen Base habe ich nicht ausgeführt, sie dagegen in ihr Goldsalz übergeführt. Zu diesem Zweck wurde das erhaltene Tropin in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und Goldchloridlösung hinzugefügt. Aus dieser Lösung resultirte beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure das Golddoppelsalz in gutausgebildeten Krystallen. Dieselben hatten nach einmaligem Umkrystallisiren die charakteristische federbartartige Gestalt und schmolzen bei 210—211° unter Aufschäumen. Von dem aus den Mutterlaugen erhaltenen Tropingoldchlorid unterschieden sie sich in keiner Weise.

Da ich die bereits angegebenen Elementaranalysen dieses Goldsalzes ausgeführt hatte, so glaubte ich mich auf die Ermittelung des Goldgehaltes beschränken zu dürfen.

Das Tropingoldchlorid zeigte bei 100° getrocknet keine Gewichtsabnahme.

0,3648 Substanz hinterliessen, im Tiegel bis zum constanten Gewicht geglüht: 0,1495 Au.

| Gefunden: | Berechnet für: $C^8H^{15}NO$, HCl, $AuCl^3$ |
|---|---|
| 40,98% Au | 40,92% Au. |

---

Zur Gewinnung der Atropasäure wurde der Baryt enthaltende pulverige Rückstand, dem das Tropin durch Ausschütteln mit Aether entzogen war, in wenig Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung schied sich nach zweitägigem Stehen die Atropasäure in langen Nadeln aus. Diese Krystalle wurden gesammelt und zwischen Fliesspapier abgepresst. Die Mutterlauge wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und hierauf mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Die abdestillirten Auszüge hinterliessen die Säure farblos und dickflüssig; sie erstarrte bald krystallinisch.

Diese reine Atropasäure habe ich in sehr schönen farblosen Krystallen durch Krystallisation aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther erhalten. Zu diesem Zweck löste ich die Säure in geringer Menge siedenden Aethers, fügte ein grösseres Volumen siedenden Petroleumäthers hinzu und liess die Mischung einige Minuten ab-

setzen, worauf ich sie in ein anderes Gefäss goss. Die Atropasäure krystallisirte so in wenigen Stunden in schön ausgebildeten farblosen Nadeln, welche zu Büscheln gruppirt waren. Die Krystalle schmolzen bei 106—107°. Die erhaltene Atropasäure war mit den Wasserdämpfen flüchtig und zeigte hierbei den der Säure eigenthümlichen, angenehmen, benzoëartigen Geruch.

Zur Analyse wurde der Körper bei 50° getrocknet, wobei er nichts an Gewicht verlor.

Bei der Verbrennung über Kupferoxyd gaben 0,1664 Substanz folgende Daten:

$$0{,}4450 = CO^2, \quad 0{,}0834 = H^2O.$$

| Gefunden: | Berechnet für: $C^9H^8O^2$ |
|---|---|
| C = 72,93% | = 72,97% |
| H = 5,56% | = 5,41%. |

## G. Rotoïn.

Wie ich eingangs erwähnt habe, will Langgaard aus der Wurzel der Scopolia japonica neben Scopoleïn noch ein anderes Alkaloid isolirt haben, welchem er den Namen Rotoïn gegeben hat.

Es ist nun im Handel zu hohem Preise eine Substanz erschienen, welche dieses Alkaloid sein soll und daher auch von den Fabrikanten mit diesem Namen belegt worden ist.

Dasselbe hat mir aus den Handelshäusern E. Merck und Th. Schuchardt zur Untersuchung vorgelegen.

Dieses Rotoïn ist ein amorphes, fast weisses Pulver von fettähnlichem, schwach ranzigen Geruch. Das Präparat ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in heissem. In letzterem Lösungsmittel schäumt es seifenartig und scheidet beim Zusatz von Salzsäure einen weissen, flockigen Körper aus. Die heisse, wässerige und alkoholische Lösung gelatinirt beim Erkalten.

Erhitzt man eine kleine Menge des käuflichen Rotoïns auf einem Platinblech, so verkohlt es und verbrennt unter Hinterlassung eines anorganischen Rückstandes. Dieser zeigt, mit Salzsäure befeuchtet und am Platindraht in die

nichtleuchtende Flamme gebracht, starke Natrium- neben schwacher Kaliumreaktion.

Eine Alkaloidreaktion zeigten beide Handelssorten nicht, verhielten sich auch sonst in jedem Punkte gleich.

Auf eine diesbezügliche Anfrage hatte Herr E. Merck die Freundlichkeit, mir folgende fabrikmässige Darstellungsweise des Körpers anzugeben: „Rotoïn. Der Harzrückstand wird mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Man filtrirt ab, macht alkalisch und schüttelt mit Aether aus.“

Im Uebrigen erwähnte Herr Merck, dass es ihm nur einmal bisher gelungen sei, das Rotoïn in dieser Form zu erhalten. Dagegen war den übrigen mir zur Verfügung gestellten Körpern ein dickflüssiges, dunkelbraunes Präparat beigefügt, welches den Namen Rotoïn trug.

Dieses Präparat dürfte allerdings wohl auf die von Herrn Merck angegebene Weise hergestellt sein, nicht dagegen der pulverförmige Körper.

Bei der Untersuchung des extraktförmigen Rotoïns fand ich, dass es auch nur aus einem Gemisch von Atropin und Hyoscyamin bestand, welches durch bedeutende Mengen von Scopoletin und Harz verunreinigt war.

Das ganze Verhalten des Rotoïns liess darauf schliessen, dass es ein seifenartiger Körper war.

Zur Untersuchung des pulverförmigen Objektes erhitzte ich die concentrirte, wässerige Lösung einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure. Es schied sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit eine schwach gelbgefärbte Masse in Gestalt eines festen Kuchens ab. Dieser wurde von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gut abgewaschen und auf dem Wasserbade erhitzt, bis er frei von Wasser war.

Ein kleiner Theil dieses Körpers wurde mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen.

Es ging hierbei nur eine geringe Menge mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat reagirte schwach sauer und zeigte beim Eindampfen mit Natronlauge merkwürdigerweise ganz intensiven Geruch nach Vanillin.

Eine nähere Untersuchung des Destillates habe ich nicht vorgenommen, da die Ausbeute zu gering war.

Die durch Schwefelsäure ausgeschiedene und getrocknete Fettsäure unterwarf ich nun einer Destillation im luftverdünnten Raum.

Die Fettsäure ging bei 200—240° (unter einem Druck von 160—170 mm) über und erstarrte sofort zu einer weissen, undurchsichtigen Masse.

Sowohl aus verdünntem Alkohol als auch aus Eisessig umkrystallisirt, zeigte sie den Schmelzpunkt 42—43°.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass das käufliche Rotoïn nichts anderes, als ein Verseifungsprodukt des in der Scopoliawurzel in ziemlicher Menge vorkommenden Pflanzenfettes sei.

Wie ich bei der Darstellung der Alkaloide angegeben habe, schied sich dieses Fett bei längerem Stehen des Wurzelextraktes als weisser fester Körper aus. Eykmann hat dieses Fett nicht in fester Form erhalten, giebt jedoch an, dass das Wurzelextrakt einen öligen Körper ausgeschieden habe, welchen er durch Bleioxyd verseift und so entfernt habe.

Ich habe bei der zweiten Verarbeitung von 5 Ko. Wurzel das Fett, wie schon angegeben, theils durch Ausschütteln mit Aether, theils durch Verseifung mit Bleioxyd entfernt.

Zur Isolirung der Fettsäure wusch ich das erhaltene Pflanzenfett mit verdünntem Alkohol und verdünnter Salzsäure aus. Hierauf wurde dasselbe mit 20% Natronlauge verseift, die Seife aus dem Seifenleim durch concentrirte Chlornatriumlösung ausgeschieden und dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Diese erhaltene Fettsäure habe ich in derselben Weise, wie oben angegeben, der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen und sie nach dem Umkrystallisiren mit demselben Schmelzpunkt 42° erhalten.

Um nun einen Aufschluss über den Charakter der Fettsäure zu erhalten, versuchte ich, sie in ihr Silbersalz überzuführen.

Die Säure wurde in Alkohol gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und eine entsprechende Menge concentrirter Silbernitratlösung hinzugesetzt. Das Silbersalz fiel als ein weisser flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde ge-

sammelt, erst mit Aether und Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen und hierauf über Schwefelsäure unter Lichtabschluss getrocknet.

Auf diese Weise habe ich sowohl die aus dem Pflanzenfett erhaltene, als auch die aus dem käuflichen Rotoïn gewonnene Säure in das Silbersalz übergeführt.

Von dem über Schwefelsäure getrockneten Silbersalz habe ich Analysen ausgeführt.

Die Verbrennungen geschahen über Kupferoxyd im Sauerstoffstrom.

I. 0,1728 Substanz gaben: 0,3351 = $CO^2$; 0,1274 = $H^2O$; 0,0498 = Ag.

II. 0,1450 Substanz lieferten: 0,2819 = $CO^2$; 0,1120 = $H^2O$; 0,0415 = Ag.

III. 0,1694 Substanz gaben: 0,3400 = $CO^2$; 0,1344 = $H^2O$; 0,0484 = Ag.

IV. 0,2069 Substanz gaben: 0,4126 = $CO^2$; 0,1604 = $H^2O$; 0,0595 = Ag.

V. 0,2172 Substanz, im Tiegel geglüht, gaben = 0,0624 Ag.

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| C = | 52,88% | 53,02% | 54,73% | 54,38% | — |
| H = | 8,19% | 8,58% | 8,81% | 8,61% | — |
| Ag = | 28,81% | 28,62% | 28,57% | 28,75% | 28,73% |
| | aus Pflanzenfett. | | aus Rotoïn. | | |

---

Stimmen diese Zahlen auch keineswegs in befriedigender Weise überein, so kann doch wohl angenommen werden, dass das Rotoïn aus den Natriumsalzen einiger kohlenstoffreichen Fettsäuren besteht. Eine Trennung dieser Säuren war mir bei der verhältnissmässig geringen Ausbeute nicht möglich.

Es verlangt:

| | Stearinsaures Silber $C^{18}H^{35}AgO^2$ | Oelsaures Silber $C^{18}H^{33}AgO^2$ |
|---|---|---|
| C = | 55,24% | = 55,52% |
| H = | 8,95% | = 8,48% |
| Ag = | 27,62% | = 27,76%. |

Palmitinsaures Silber

$C^{16}H^{31}AgO^2$

C = 52,89%
H = 8,59%
Ag = 29,75%.

Gefunden im Mittel

C = 53,75%
H = 8,55%
Ag = 28,69%.

Es würden die gefundenen Daten sonach also noch am besten für palmitinsaures Silber passen, welchem vielleicht eine geringe Menge des Silbersalzes einer oder der anderen Fettsäure beigemischt war.

## H. Scopoletin.

Das von mir aus der Scopoliawurzel auf oben angegebene Weise isolirte Scopoletin bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, fast farblose, gutausgebildete Prismen, welche zu fächerförmigen Büscheln vereinigt sind. Die Krystalle sind sehr leicht zerbrechlich. Bei durchfallendem Lichte zeigen sie vollkommenen Perlmutterglanz. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt bildet der Körper lange, haarfeine, matte Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 198—199°. In kaltem Wasser ist das Scopoletin schwer löslich, besser dagegen in siedendem. Gute Lösungsmittel sind ferner Chloroform, Weingeist und Essigsäure.

Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer.

Sowohl die wässerige als auch die alkoholische Lösung zeigen schön chininblaue Fluorescenz. Versetzt man diese Lösungen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, so nehmen sie prachtvoll grüne Fluorescenz an. Auf Zusatz von freien Säuren verschwindet dieser Farbenton.

In Ammoniakflüssigkeit löst sich das Scopoletin und scheidet sich beim Eindampfen vollständig unverändert ab.

Zur Identificirung des von mir isolirten Körpers mit dem Eykmann'schen Scopoletin habe ich mit demselben

die von Eykmann hierfür angegebenen Reactionen ausgeführt und dieselben bestätigt gefunden.

Das Scopoletin wirkt auf alkalische Silber- und Kupferlösung beim Erwärmen stark reducirend. Die wässerige gesättigte Lösung wird durch Eisenchlorid anfangs grün gefärbt, scheidet dann nach einigem Stehen einen schmutziggrünen Niederschlag ab. Goldchlorid färbt die Lösung des Körpers zuerst kobaltblau, wird jedoch nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, reducirt.

Löst man ein wenig Scopoletin in Eisessig und setzt einige Tropfen Brom hinzu, so erhält man nach einigem Stehen ein weisses, krystallinisches Bromsubstitut, das jedoch nicht einheitlicher Natur zu sein scheint, da es variablen Schmelzpunkt zeigt.

Sowohl Eykmann, als auch Paschkis und Kunz sprachen die Vermuthung aus, dass das Scopoletin mit dem Schillerstoff der Atropa Belladonna identisch sei, bringen jedoch hierfür keine Beweise.

Zum Nachweis dieser Identität habe ich nun zuerst vergleichende Reaktionen mit der von Kunz dargestellten und mir von Herrn Professor Dr. E. Schmidt gütigst zur Verfügung gestellten Chrysatropasäure ausgeführt.

Dieselbe gab vollständig die von Eykmann angegebenen Reaktionen. Den von mir dargestellten Körper verwandte ich zunächst zu den bereits genannten Reaktionen, führte jedoch auch die von Kunz als sehr charakteristisch beschriebenen aus. Auch hier konnte ich keine Verschiedenheit in dem Verhalten der beiden Körper bemerken.

Die gesättigte, wässerige Lösung wird durch concentrirte Salpetersäure sofort schwarzgrün gefärbt. Chromsäurelösung wird unter Abscheidung von Chromhydroxyd reducirt.

Setzt man zu der wässerigen Lösung des Scopoletins einige Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung, so entsteht eine schöne dunkelgrüne Färbung der Flüssigkeit mit gleichzeitig blauer Fluorescenz. Auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure geht die Farbe dieser Flüssigkeit in indigblau über.

Erwärmt man die wässerige Lösung des Körpers mit

Kaliumchromat und wenig Salzsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine schön blassrothe Färbung an, die jedoch schon nach wenigen Sekunden vollständig verschwindet.

Paschkis giebt an, dass die Aesculinreaction von Sonnenschein für den Schillerstoff der Belladonna charakteristisch sei. Diese Reaktion tritt auch bei dem der Scopoliawurzel eigenen Körper ein.

Befeuchtet man nämlich einige Krystalle mit concentrirter Salpetersäure, so werden sie braun gefärbt, letztere Farbe geht auf Zusatz von Ammoniak in blutroth über. Uebrigens zeigt auch die wässerige Lösung ziemlich auffällig diese Farbenveränderung.

Sowohl diese charakteristischen Reaktionen, als auch die folgenden Analysen, welche ich mit dem Scopoletin ausführte, sind wohl ausreichender Beweis für die Identität der beiden aus Atropa Belladonna und Scopolia japonica isolirten, fluorescirenden Körper.

Zur Elementaranalyse verwandte ich den mehrmals abwechselnd aus absolutem Alkohol und siedendem Wasser umkrystallisirten Körper.

Derselbe verlor bei 100° getrocknet nichts an Gewicht, ist also frei von Krystallwasser.

I. 0,158 Substanz lieferten:
0,3586 = $CO^2$; 0,0590 = $H^2O$.

II. 0,2036 Substanz lieferten:
0,4622 = $CO^2$; 0,0771 = $H^2O$.

III. 0,2514 Substanz lieferten:
0,5714 = $CO^2$; 0,0952 = $H^2O$.

IV. 0,2026 Substanz lieferten:
0,4664 = $CO^2$; 0,0758 = $H^2O$.

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C = | 61,89% | 61,91% | 61,85% | 62,78% |
| H = | 4,14% | 4,20% | 4,20% | 4,01%. |

---

Die Ausbeute des Körpers aus der Scopoliawurzel war eine relativ gute.

Kunz giebt an, aus 20,0 Ko. Extrakt (Rückstände der Atropindarstellung) noch nicht 20,0 Gramm, also noch nicht

0,1 pC. Chrysatropasäure erhalten zu haben, während Paschkis aus 10,0 Ko. Tollkirschen noch nicht einmal 0,001 pC. gewinnen konnte. Ich erzielte bei einer Verarbeitung von 15,0 Ko. Wurzel = 1,5 Ko. dickflüssigen Extraktes 2,35 Gramm, also 0,156 pC. Scopoletin.

---

Was nun die Constitution dieses interessanten Körpers anbetrifft, so war es mir leider nicht möglich, bei dem geringen Material Versuche zur Feststellung derselben auszuführen.

Kunz glaubt, dass der Körper ein Abkömmling des Naphtalins sei und in naher Beziehung zum Oxynaphtochinon stehe. Er giebt ihm die Formel $C^{12}H^{10}O^5$.

Eykmann[1]) hingegen spricht die Vermuthung aus, dass das Scopoletin identisch mit dem Methylaesculetin sei und ihm also die empirische Formel: $C^{10}H^8O^4$ zukomme.

Vergleicht man die Daten der bisher ausgeführten Analysen, so findet sich allerdings, dass von Kunz sowohl, als auch vom Verfasser fast stets ein höherer Kohlenstoffgehalt aufgefunden wurde, als der Formel $C^{12}H^{10}O^5$ zukommt.

Diese verlangt:

C = 61,54%
H = 4,27%
O = 34,19%.

Methylaesculetin ($C^{10}H^8O^4$) dagegen hat folgende procentische Zusammensetzung:

C = 62,50%
H = 4,16%
O = 33,34%.

Nur Eykmanns Analysen würden für erstere Formel genügende Anhaltspunkte geben. Er fand:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | 61,20% | 60,98% | 61,41% |
| H = | 4,20% | 4,16% | 4,05%. |

Dagegen fand Verfasser, wie oben bereits angegeben:

---

1) Phytoch. Notizen 10, No. VII. Ueber „Skimmia japonica".

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C = | 61,89% | 61,91% | 61,85% | 62,78% |
| H = | 4,14% | 4,20% | 4.20% | 4,01%. |

Kunz ermittelte folgende Werthe:

C = 61,83% = 62,26% = 62,05%
H = 4,24% = 4,23% = 4,27%.

Eine vom Verfasser ausgeführte Analyse der Chrysatropasäure ergab ebenfalls:

C = 61,82%
H = 4,38%.

Sowohl diese Daten, als auch die angestellten Reaktionen machen es wahrscheinlich, dass der Körper vielleicht mit dem Methylaesculetin identisch ist oder doch zu ihm in naher Beziehung steht. Im letzteren Fall würde dem Scopoletin die Formel $C^{10}H^{8}O^{4}$ zukommen.

Allerdings hat Kunz sowohl ein Blei- als auch ein Kupfersalz der Chrysatropasäure dargestellt und giebt an, Resultate erhalten zu haben, welche merkwürdigerweise gut übereinstimmen und zu der Formel $C^{12}H^{10}O^{5}$ führen.

Die Darstellung beider Verbindungen habe ich mehrfach versucht, bin jedoch zu keinem befriedigenden Resultat gekommen.

Zur Darstellung des Bleisalzes wurde die Lösung des Scopoletins in absolutem Alkohol mit neutraler Bleiacetatlösung (in 90% Alkohol) versetzt. Der entstandene citronengelbe Niederschlag wurde sofort abfiltrirt, abgesogen und mit Alkohol nachgewaschen. Aus den Mutterlaugen schied sich jedoch stets nach einigem Stehen eine neue Menge des Bleisalzes ab, und dieses zeigte andere Zusammensetzung als das bei der ersten Fällung erhaltene.

Kunz veröffentlicht die gefundenen Procentzahlen für den Kohlenstoffgehalt überhaupt nicht und giebt an, stets zu niedrige Werthe für Kohlenstoff erhalten zu haben. Der Grund hierfür sei der, dass bei den Verbrennungen stets wechselnde Mengen von Bleicarbonat im Schiffchen geblieben seien.

Dies halte ich nicht für möglich, da bei genügender

Sauerstoffzufuhr Bleicarbonat ganz gut zerlegt wird. Dagegen fand ich, dass das Blei stets in die Glasur des Porzellanschiffchens eingeschmolzen, das Blei also auf diesem direkten Wege nicht zu bestimmen war.

Doch erhielt ich trotzdem bei den ausgeführten Analysen stets bedeutend höheren Gehalt an Blei, sowie auch niedrigeren an Kohlenstoff, als es für die von Kunz angegebenen Formeln passen würde. Die erhaltenen Daten stehen mit den von Kunz gefundenen absolut nicht im Einklang.

Letzterer giebt folgende Zahlen an:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C = | — | — | — |
| H = | 2,90% | 2,63% | 2,76% |
| Pb = | 31,01% | 30,44% | — |

Berechnet für:
$(C^{12}H^{9}O^{5})^{2}Pb$
C = 42,79%
H = 2,68%
Pb = 30,76%.

Dagegen erhielt ich bei der Bestimmung der verschiedenen Bleisalze folgende Werthe:

I. 0,1586 gaben: 0,1791 = $CO^2$
0,0346 = $H^2O$
0,1134 = $PbSO^4$.

II. 0,2490 gaben; 0,2650 = $CO^2$
0,0486 = $H^2O$
0,1150 = $PbSO^4$.

III. 0,1506 gaben: 0,1636 = $CO^2$
0,0302 = $H^2O$
0,0974 = $PbSO^4$.

IV. 0,2574 gaben: 0,3473 = $CO^2$
0,0699 = $H^2O$
0,1438 = $PbSO^4$.

V. 0,2221 gaben bei directer Bestimmung:
0,1288 = $PbSO^4$.

Es entsprechen diese Zahlen folgendem Procentgehalt:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | = 30,96% | = 29,25% | = 29,62% | = 36,79% | — |
| H | = 2,44% | = 2,16% | = 2,22% | = 3,01% | — |
| Pb | = 48,80% | = 46,18% | = 44,04% | = 38,16% | 39,63% |
| | 1. Fällung. | 1. Fällung. | | 2. Fällung. | |

Nach meinen Erfahrungen muss ich also wohl annehmen, dass der Körper je nach den obwaltenden Umständen sowohl neutrale, als auch basische Salze mit wechselndem Bleigehalt bildet.

Der neutralen Verbindung

$$[C^9H^4(CH^3)O^4]^2Pb$$

entsprechen die Werthe:

C = 40,74%
H = 2,37%
Pb = 35,14%.

Dagegen würde dem basischen Bleisalz des Methylaesculetins mit einem Molekül PbO folgende Zusammensetzung zukommen:

$$[C^9H^4(CH^3)O^4]^2Pb + PbO$$

C = 29,55%
H = 1,72%
Pb = 50,98%.

---

Sieht man ab von dem naturgemäss zu niedrig gefundenen Bleigehalt, so würden die Analysen I., II. und III. annähernd mit den Daten des einbasischen Bleisalzes übereinstimmen, welches vielleicht gemischt mit neutralem Salz zur Bestimmung verwendet ist. Dagegen träfen für die Zahlen der Analyse IV. die Werthe eines neutralen Salzes zu, das mit mehr oder weniger basischem Salz gemischt ist.

---

Die Darstellung des Kupfersalzes führte ebenfalls zu keinem Resultat, weil es mir nicht möglich war, auf dem von Kunz angegebenen Weg eine Verbindung zu erhalten, welche ganz frei von essigsaurem Kupfer war. Beim Auswaschen mit Wasser geht der Körper wahrscheinlich ebenfalls basische Verbindungen ein.

Da Eykmann das Glycosid im reinen Zustande aus der Scopoliawurzel isolirt und ihm nach den von ihm gefundenen Werthen die Formel:

$$C^{24}H^{30}O^{15}$$

gegeben hat, so könnte die Spaltung des Glycosids bei Anwendung jeder der beiden in Betracht gezogenen Formeln durch eine Gleichung realisirt werden:

$$C^{24}H^{30}O^{15} . 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^{12}H^{10}O^5$$

oder:

$$2C^{24}H^{30}O^{15} = 3C^6H^{12}O^6 + 3C^{10}H^8O^4.$$

---

Die Resultate vorliegender Untersuchungen lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

Die Wurzel der Scopolia japonica enthält keine ihr allein eigenthümlichen Alkaloide, dagegen in wechselnden Mengen die drei bereits bekannten, mydriatisch wirkenden und isomeren Alkaloide: Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin.

Das käufliche Rotoïn ist keine Pflanzenbase, sondern ein Gemisch der Natriumsalze mehrerer kohlenstoffreichen Fettsäuren.

Der in der Scopoliawurzel als Spaltungsprodukt eines Glycosides auftretende fluorescirende Körper, von Eykmann Scopoletin genannt, ist identisch mit dem Schillerstoff der Atropa Belladonna, welchem Kunz den Namen Chrysatropasäure beigelegt hat.

Es ist wahrscheinlich, dass das Scopoletin identisch mit dem Methylaesculetin ist und ihm die Formel $C^{10}H^8O^4$ zukommt.

Vorliegende Arbeit wurde im Chem. Pharm. Institut unter Leitung des Herrn Professor Dr. E. Schmidt ausgeführt. Es sei mir daher gestattet, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen tief empfundenen Dank auszusprechen für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei den vorstehenden Untersuchungen stets hat zu Theil werden lassen.

Marburg a. Lahn, im März 1887.